

570,565

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Rec'd PCT/PTO 01 APR 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/085176 A1

(51) 国際特許分類: D01F 6/04, D07B 1/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04310

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 4 日 (04.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-106892 2002 年 4 月 9 日 (09.04.2002) JP
特願2002-176128 2002 年 6 月 17 日 (17.06.2002) JP
特願2002-176129 2002 年 6 月 17 日 (17.06.2002) JP
特願2002-176130 2002 年 6 月 17 日 (17.06.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AT, BR, CA, CN, KR, NO, NZ, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 阪本 悟堂

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYETHYLENE FIBER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリエチレン繊維及びその製造方法

(57) Abstract: A polyethylene fiber of excellent incision resistance exhibiting an Mw, in fibrous form, of 300,000 or less, an Mw/Mn of 4.0 or below, a strength of 15 cN/dtex or greater and an elasticity of 500 cN/dtex or higher; and an incision resistant textile woven or knit fabric, fibrous material for reinforcement of cement mortar or concrete, or rope, constituted of the fiber. This fiber is produced by drawing an undrawn yarn of polyolefin whose Mw, Mw/Mn and birefringence ratio (Δn) are 60,000 - 600,000, 4.5 or below and 0.008 or higher, respectively at a temperature not higher than the crystal dispersion temperature of the undrawn yarn.

(57) 要約:

繊維状態での Mw が 300,000 以下、Mw/Mn が 4.0 以下であり、強度 15 cN/dtex 以上、弾性率 500 cN/dtex 以上の耐切創性に優れたポリエチレン繊維並びに当該繊維からなる耐切創性繊維織編物、セメントモルタル又はコンクリート補強用繊維状物及びロープで、当該繊維は、Mw が 60,000 ~ 600,000、Mw/Mn が 4.5 以下で複屈折率 (Δn) が 0.008 以上のポリオレフィン未延伸糸を、当該未延伸糸の結晶分散温度以下の温度で延伸することにより製造する。



WO 03/085176 A1

明 細 書

ポリエチレン繊維及びその製造方法

技 術 分 野

本発明は、耐切創性に優れた繊維及び該繊維を含む織編物及び該繊維を含む耐切創手袋、ベスト、更には疎水製構造体に使用するセメントモルタル又はコンクリート補強用繊維状物や各種ロープ、及び当該新規な高強度ポリオレフィン繊維の製造方法およびそれより得られた高強度ポリオレフィン繊維に関する。に関するものである。

背 景 技 術

従来、天然繊維の綿や一般的な有機繊維が耐切創性素材として用いられてきた。また、それらの繊維などを編みあげた手袋が耐切創性を必要とする分野で多く用いられてきた。

そこで耐切創性機能の付与としてアラミド繊維などの高強度繊維の紡績糸からなる編物や織物などが考案されてきた。しかしながら、毛抜けや耐久性の観点で不満があった。一方別の手段として、金属繊維を有機繊維や天然繊維と合わせて用いることにより耐切創性を向上させる試みが行われているが、金属繊維を合わせることにより、風合いが堅くなり、柔軟性が損なわれる問題点がある。

また、セメントモルタル、コンクリートの構造材として欠点である脆性を改善する方法として、例えば金属繊維・ガラス繊維・炭素繊維・ポリビニルアルコール繊維・各種オレフィン繊維を各種セメントモルタル・コンクリートに練り混ぜ

た繊維補強コンクリートが開発されている（例えば、特公昭58-18343号公報、特許第2510671号、他）。しかしながらこれら補強用繊維も、例えば鋼繊維に代表される金属繊維は、コンクリートマトリックスとの付着による補強効果は優れるものの、本質的に比重が大きく、構造物が重くなってしまう欠点があり、また、錆の発生による構造物の強度の低下が発生するため、港湾施設あるいは軽量化の求められる超高層ビルなどの構造物としては、不適である。一方、無機繊維であるガラス繊維は耐アルカリ性に劣る課題があり、炭素繊維においては練混ぜ中に繊維が折れ曲がったり、切断したりする課題がある。そして有機繊維であるポリビニルアルコール繊維やポリオレフィン系繊維、特にポリプロピレン繊維は、強力が低い為、十分な効果を得る為には繊維の混入量を大幅に増やす必要があり、スランプ低下の課題がある。超高分子量ポリエチレン繊維は、強度や耐アルカリ性には十分優れているけれども、断面形状が扁平なため、繊維の剛性が低く、練混ぜにおいて繊維同士が絡まって塊になりやすいという課題があった。

また、従来、ロープには、ビニロン、ポリエステル繊維、ナイロン等の合成繊維の撚が主として使用されて来た。近年、フロロカーボンやナイロンのモノフィラメント、更には、ナイロンモノフィラメントの組紐が使用されるようになったが、ナイロンモノフィラメントの組紐構造のロープは、引張強力が不十分で、特に波の荒い海域では、切断されることもあり、又、耐摩耗性、耐久性の点でも改善が望まれていた。また、引張強力が十分でないので、ロープ自体が必然的に太くなり、収納性や取り扱い性が著しく悪かった。

更には、高強度ポリオレフィン繊維に関しては例えば、特公昭60-47922号公報、特公昭62-257414号

公報に開示されるごとく、超高分子量のポリエチレンを原料にし、いわゆる“ゲル紡糸法・溶液紡糸”により従来に無い高強度・高弾性率繊維が得られることが知られており、既に産業上広く利用されている。

熔融紡糸による高強度ポリオレフィン繊維に関しては例えば、USP 4 2 2 8 1 1 8 に開示されている。同特許によれば、少なくとも 20,000 の数平均分子量および 125,000 より小さい重量平均分子量を有するポリエチレンを 220～335℃に保たれた紡糸口金から押し出し少なくとも 30 m/min の速度で引き取り、115～132℃で 20 倍以上延伸することにより少なくとも強度 10.6 cN/dtex 以上の高強度ポリエチレン繊維の製造方法が開示されている。

また特表平 8-504891 号公報には、高密度を有するポリエチレンを紡糸口金を介して熔融紡糸し、得られた繊維を 50～150℃で延伸することによって製造される高強度ポリエチレン繊維に於いて、熔融紡糸に供せられるポリエチレンがエチレンの単独重合体であって、重量平均分子量 M_w が 125000～175000 であること、数平均分子量 M_n が 26000～33000 であること、ポリマー分散性 (M_w/M_n) が 5 未満であること、および密度が 0.955 g/cm³ より大きいこと、という条件を満たすと共に、延伸段階における延伸の度合いが少なくとも 400%であることを特徴とする高強度ポリエチレン繊維の製造方法が開示されている。該特許の特徴は、ポリマー分散性と原料ポリエチレンの密度を上記値にコントロールすることである。

さらに、特開平 11-269717 号公報には、重量平均分子量が 200,000～450,000 の結晶性ポリプロピレンからなる、高強度ポリプロピレン繊維が開示されてい

るものの、該特許で得られる高強度繊維の強度は、高々 13 cN/dtex 程である。該特許の特徴は、メルトフローレーの異なる2種の原料ポリプロピレンをブレンドし熔融紡糸を行い、加圧水蒸気を使用して、 $120 \sim 180^\circ\text{C}$ の延伸温度下で前記繊維を5倍以上に延伸することである。

ゲル紡糸・溶液紡糸に於いては溶媒・重合体との混合物を使用することから、工業的に見るとコストが非常に高くなる。つまり、該特許に開示されている方法では、原料ポリエチレンの濃度は高々50%以下であり生産性に乏しい。又、溶媒を使用すると回収・精製設備などの付帯設備が必ず必要になりコストがかかる。さらに、環境面でも好ましく無い。

さらに熔融紡糸では、いくつかの技術が開示されているが、いずれにしても非常に限定された生産条件でのみ該繊維の高強度化が達成されている。

本発明の第一の目的は、優れた耐切創性を有する新規なポリエチレン繊維を開発し、該繊維を用いた耐切創性繊維編物及び耐切創性に優れた手袋やベストを提供することである。

本発明の第二の目的は、軽量かつ耐アルカリ性に優れ、曲げ強度、耐久性、靱性、耐湿に優れるセメントモルタル又はコンクリート補強用繊維および補強用繊維状物を提供することである。

本発明の第三の目的は、高強度を有しかつ、湿潤時の強度保持率が高い新規なポリエチレン繊維ロープを提供することである。

本発明の第四の目的は、ゲル紡糸・溶液紡糸のように溶媒・重合体との混合物を用いなくて高強度ポリオレフィン繊維を製造する方法を提供し、上記の繊維及びその用途に資することである。

発 明 の 開 示

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、遂に本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、下記の構成からなる。

1. 引っ張り強度が 15 cN/dtex 以上、及び引っ張り弾性率が 500 cN/dtex 以上のポリエチレン繊維であり、該繊維からなる筒編物のクープテスターのインデックス値が 3.0 以上であることを特徴とするポリエチレン繊維。
2. 繊維状態での重量平均分子量が 300,000 以下、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) が 4.0 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のポリエチレン繊維。
3. 請求項 1 に記載のポリエチレン繊維を含む織編物からなることを特徴とする耐切創性に優れるポリエチレン繊維織編物。
4. 請求項 1 に記載のポリエチレン繊維を含むことを特徴とする耐切創性手袋。
5. 請求項 1 に記載のポリエチレン繊維を含むことを特徴とする耐切創性ベスト。
6. 請求項 2 に記載の高強度ポリエチレン繊維を主成分とするセメントモルタル又はコンクリート補強用繊維状物。
7. 高強度ポリエチレン繊維の単繊維繊度が 1.5 dtex 以下であることを特徴とする請求項 6 記載のセメントモルタル又はコンクリート補強用繊維状物。
8. 繊維が、チョップドフィラメントであることを特徴とする請求項 6 記載のセメントモルタル又はコンクリート補強用繊維状物。
9. 繊維が、適当な長さにカットされた複数の高強度ポリエチレン繊維が収束されたチップであることを特徴とする請求項 6 記載のセメントモルタル又はコンクリート補強用繊維状

物。

10. 請求項9記載のチップを含んでなることを特徴とするコンクリート組成物。

11. 繊維状態での重量平均分子量が300,000以下、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) が4.0以下であり、強度15 cN/dtex以上、弾性率500 cN/dtex以上のポリエチレン繊維からなることを特徴とするロープ。

12. 主鎖1000炭素あたり0.01~3.0個の分岐鎖を含むポリエチレンからなることを特徴とする請求項11記載のロープ。

13. 重量平均分子量が60,000~600,000、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) が4.5以下で複屈折率 (Δn) が0.008以上のポリオレフィン未延伸糸を、当該未延伸糸の結晶分散温度以下の温度で延伸することを特徴とする高強度ポリオレフィン繊維の製造方法。

14. 紡糸から延伸までの総延伸倍率が1500倍以上であることを特徴とする請求項13記載の高強度ポリオレフィン繊維の製造方法。

15. ポリオレフィンが、実質エチレンからなるポリエチレンであることを特徴とする請求項13記載の高強度ポリオレフィン繊維の製造方法。

16. 未延伸糸の結晶分散温度以下の温度で延伸した後、更に一段以上延伸することを特徴とする請求項13記載の高強度ポリオレフィン繊維の製造方法。

17. 請求項13記載の製造方法により得られた平均強度が15 cN/dtex以上、平均弾性率が500 cN/dtexであることを特徴とする高強度ポリオレフィン繊維。

以下、本発明を詳述する。

本発明の耐切創性に優れるポリエチレン繊維やセメントモルタル又はコンクリート補強用繊維又は繊維状物を製造する方法は、慎重でかつ新規な製造法を採用する必要であり、例えば以下のような方法が推奨されるが、それに限定されるものではない。

本発明の原料ポリエチレンとは、その繰り返し単位が実質的にエチレンであることを特徴とし、少量の他のモノマー例えば α -オレフィン、アクリル酸及びその誘導体、メタクリル酸及びその誘導体、ビニルシラン及びその誘導体などとの共重合体であっても良いし、これら共重合物どうし、あるいはエチレン単独ポリマーとの共重合体、さらには他の α -オレフィン等のホモポリマーとのブレンド体であってもよい。特にプロピレン、ブテン-1などの α -オレフィンと共重合体を用いることで長鎖の分岐をある程度含有させることは本繊維を製造する上で、特に紡糸・延伸における製糸上の安定を与えることとなり、より好ましい。

しかしながら、長鎖分岐の量が増加しすぎると欠陥となり繊維の強度が低下することから、高強度・高弾性率繊維を得るという観点からは、主鎖1000炭素あたり炭素数5以上の分岐が主鎖1000炭素あたり0.01～3個であることが好ましい、より好ましくは主鎖1000炭素あたり0.05～2個であり、さらに好ましくは0.1～1個である。

また、繊維状態での重量平均分子量が300,000以下であり、重量平均分子量と数平均分子量の比(M_w/M_n)が4.0以下となる事が重要である。好ましくは、繊維状態での重量平均分子量が250,000以下であり、重量平均分子量と数平均分子量の比(M_w/M_n)が3.5以下となる事が重要である。さらに好ましくは、繊維状態での重量平均分子量が200,000以下であり、重量平均分子量と数

平均分子量の比 (M_w / M_n) が 3.0 以下となる事が重要である。

繊維状態のポリエチレンの重量平均分子量が 300,000 を越えるような重合度のポリエチレンを原料と使用した場合では、熔融粘度が極めて高くなり、熔融成型加工が極めて困難となる。又、繊維状態の重量平均分子量と数平均分子量の比が 4.0 以上となると同じ重量平均分子量のポリマーを用いた場合と比較し最高延伸倍率が低く又、得られた糸の強度は低いものとなる。これは、同じ重量平均のポリエチレンで比較した場合、緩和時間の長い分子鎖が延伸を行う際に延びきる事ができずに破断が生じてしまう事と、分子量分布が広くなる事によって低分子量成分が増加するために分子末端が増加する事により強度低下が起こると推測している。また、繊維状態での分子量と分子量分布をコントロールする為に溶解・押し出し工程や紡糸工程で意図的にポリマーを劣化させても良いし、予め狭い分子量分布を持つポリエチレンを使っても良い。

本発明のポリエチレン繊維の推奨する製造方法においては、このようなポリエチレンを押し出し機で熔融押し出ししギアポンプにて定量的に紡糸口金を介して吐出させる。その後冷風にて該糸状を冷却し、所定の速度で引き取る。この時充分素早く引き取る事が重要である。即ち、吐出線速度と巻き取り速度の比が 100 以上で有ることが重要である、好ましくは 150 以上、さらに好ましくは 200 以上である。吐出線速度と巻き取り速度の比は、口金口径、単孔吐出量、熔融状態のポリマー密度、巻き取り速度から計算することが出来る。

さらに該繊維を以下に示す様な方法で延伸することが非常に重要である。即ち該繊維を、該繊維の結晶分散温度以下の温度で延伸を行い、該繊維の結晶分散温度以上融点以下の温

度でさらに延伸を行うことにより驚く程繊維の物性が向上する事を見いだした。この時さらに多段に繊維を延伸しても良い。

本発明では、延伸に際して、1台目のゴデットロールの速度を5 m / m i n と固定して、その他のゴデットロールの速度を変更する事により所定の延伸倍率の糸を得た。

上記により得られたポリエチレン繊維を既知の方法で織編物にすることが可能である。本発明の織編物は、織編物を構成する原糸の主成分からなる繊維のみの場合はもちろん、他の繊維を混入することを妨げるものではなく、意匠や機能により例えば他の合成繊維や天然繊維を加えてもかまわない。同様に既知の方法で耐切創手袋及びベストを作成することが可能である。本発明の耐切創手袋及びベストは、同様に構成する原糸の主成分からなる繊維のみの場合はもちろん、他の繊維を混入することを妨げるものではなく、意匠や機能により例えば他の合成繊維や天然繊維を加えてもかまわない。

また、本発明に係るチョップドフィラメントのセメントモルタル又はコンクリート補強用繊維状物は、得られた繊維を所定の長さにカットする事により得ることが出来る。特にチョップドフィラメントはモルタル補強用途に有効であり、カット長は、30 m m 以下であることが望ましい。30 m m 以上となると練り混ぜの際に繊維が塊状（ファイバーボール）となり均一性の面から好ましくない。ここで、モルタル補強用途として、プレミックスと呼ばれる砂とセメントと繊維を混ぜ合わせた混合物が良く用いられる。プレミックスを作製する場合、繊維の分散が均一であるほど、繊維の特性を有効に発揮できることがわかっている。本発明の繊維は、断面形状が円形であるため、融着や圧着が殆ど無いため、1本1本が補強効果に寄与することができ、また剛性もあるので、均

一に分散し易い特徴を有していると考えられる。

モノフィラメント型有機繊維のセメントモルタル又はコンクリート補強用繊維状物は、得られた繊維を所定の太さに引き揃え、集束剤もしくは熱融着繊維を用い、各々のフィラメントを結着させ、その後所定の長さにカットする事により得る事が出来る。特にモノフィラメント型有機繊維は、コンクリート補強用途に特に有効である。集束材としては、耐アルカリ性に優れている樹脂を選ぶことが好ましく、エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂やエチレン系樹脂やウレタン樹脂、アクリル樹脂などの熱可塑性が挙げられる。熱融着繊維は、スキンコア構造でスキン部分の融点が120℃以下である繊維や、繊維全体の融点が120℃以下である繊維を選ぶことができる。このように得られたモノフィラメント型有機繊維は、カットして適当な長さのチップにして使用する。カット長としては、最大粗骨材径に対し、1倍から2倍までの間の長さに合わせることが好ましい。モノフィラメント型有機繊維の場合は、繊維に樹脂を付着させて集束させるため、補強効果の低い樹脂の含有量はできる限り少ないほうが好ましい。本発明の繊維は断面形状が円形であるため、樹脂の付着が均一に付着する効果が期待できる。

また、熱融着系などで集束させる場合として、本発明の繊維に熱融着系をカバリングする方法が挙げられる。このデザインにおいても、繊維の形状が丸断面である方が、表面積を小さくする効果があり、異形断面の繊維よりも水の吸収が小さくなり、引いてはスランプロスも小さくなる効果が期待できる。モルタルに使用する場合には、30mm以下で使うことが好ましい。

本発明のコンクリート組成物は、セメントは一般的に使用されているもので例えば、ポルトランドセメントや早強セメ

ントなどが挙げられる。水や砂、砂利に関しても、特に地域や種類に限定することなく、一般に使用されているもので作製することができる。また、フライアッシュや高炉スラグ微粉末も適宜選んで使用することができる。

上記により得られたポリエチレン繊維を既存の方法でロープにすることが可能である。本発明のロープは、ロープを構成する原糸の主成分なる繊維のみの場合はもちろん、他の繊維を混入することを妨げるものではなく、意匠や機能により例えば低分子量のポリオレフィンやウレタン樹脂などの別素材で外周を被覆してもかまわない。

ロープの形態も三つ打ち、六つ打ち等の撚り構造、八つ打ち、十二打ち、二重組打索等の編構造、芯部分の外周をヤーン及びストランド等で螺旋状に被覆してなるダブルブレード構造等であっても良く、用途と性能に合わせて理想的なロープが設計される。

次に、本発明の繊維の製造法について説明する。

本発明の繊維は、重合体の重量平均分子量が60,000～600,000であり、重量平均分子量と数平均分子量の比(M_w/M_n)が4.5以下である重合体を、複屈折率(Δn)が0.008以上となる引取り速度と吐出線速度の比(ドラフト比)で熔融紡糸して、得られた当該未延伸糸の結晶分散温度以下の温度で延伸することにより得られる。

即ち本繊維の製造に当たっては、重合体の重量平均分子量が60,000～600,000であることが重要であり、重量平均分子量と数平均分子量の比(M_w/M_n)が4.5以下となることが重要である。好ましくは、重合体の重量平均分子量が60,000～300,000であることが重要であり、重量平均分子量と数平均分子量の比(M_w/M_n)が4.0以下となることが重要である。更に好ましくは、重

合体の重量平均分子量が 60,000 ~ 200,000 であることが重要であり、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w / M_n) が 3.0 以下となることが極めて重要である。

本発明における重合体とは、その繰り返し単位が実質的にエチレンであるポリエチレンであることを特徴とする。このようなポリエチレンは、例えば、特許 2,963,199 に開示されるようにメタロセン触媒を用いて重合することが可能であるが、それにより限定されるものではない。

重合体の重量平均分子量が 60,000 未満となると熔融成形加工をし易いものの分子量が低い為実際に得られる糸の強度は小さいものとなる。又、重合体の重量平均分子量が 600,000 を越えるような高分子量では熔融粘度が極めて高くなり、熔融成型加工が極めて困難となる。又、繊維状態の重量平均分子量と数平均分子量の比が 4.5 以上となると同じ重量平均分子量の重合体を用いた場合と比較し最高延伸倍率が低く又、得られた糸の強度は低いものとなる。これは、緩和時間の長い分子鎖が延伸を行う際に延びきることが出来ずに破断が生じてしまうことと、分子量分布が広くなることによって低分子量成分が増加する為に分子末端が増加することにより強度低下が起こると推測している。

本発明では、鋭意検討することにより上記の様な重合体から、高強度ポリオレフィン繊維を得る手法を発明した。つまり、このような重合体を押し出し機で熔融し、ギアポンプにて定量的に紡糸口金を介して吐出させる。その後、複屈折率 (Δn) が 0.008 以上、好ましくは 0.010 以上、更に好ましくは 0.014 以上となる、引取り速度と吐出線速度の比 (ドラフト比) で冷風にて該糸状を冷却固化しながら未延伸糸を得ることが重要である。即ち、引き取り速度と吐出線速度との比が 100 以上、好ましくは 150 以上、更に

好ましくは200以上であることが重要である。吐出線速度と引取り速度の比は、紡糸口金口径、単孔吐出量、オレフィンポリマー密度、引取り速度から計算することが出来る。

次いで得られた未延伸糸を、少なくとも該繊維の結晶分散温度以下の温度で延伸を行ない、次いで該一段延伸糸を結晶分散温度以上の温度で一段以上延伸を行うことが重要であるが、この時、紡糸から延伸までの総延伸倍率を1500倍以上、好ましくは2000倍以上、更に好ましくは3000倍以上とすることが極めて重要である。このような延伸条件を採用することにより驚く程、繊維の物性が向上することを見いだした。延伸工程は、一度巻き取った未延伸糸をオフラインにて延伸工程を行っても良いし、紡糸工程から一旦巻き取ることなしにそのまま延伸工程を行ってももちろん良い。延伸方法は特にこだわらない。これまでに公知な手法、例えばローラー延伸、ふく射パネル延伸、スチームジェット延伸、ピン延伸などが推奨されるがこれに限定されるものではない。

通常ポリエチレン配向物の最も高温側に観察される吸収は、結晶分散と呼ばれており、結晶相内の分子鎖熱運動に直接関与していると考えられている。この結晶分散温度は、動的粘弾性測定を行うことで測定することが出来る。即ち、測定で得られた貯蔵弾性率、損失弾性率から、損失正接を計算し、各温度で得られたこれらの三つの値を対数で縦軸に取り、横軸を温度でプロットし最も高温側に現れる吸収が結晶分散である。

USP 4228118号、特表平8-504891号公報、特開平5-186908号公報等、多数の文献に開示されるように、ポリオレフィン繊維を延伸する場合、該繊維を加熱し少なくとも50℃以上で延伸することが、物性面・生産性面でも好ましいことが開示されている。しかしながら、本発

明では驚くべきことに、これまでの技術と相反して該繊維の結晶分散温度以下の温度条件で該繊維を延伸すると飛躍的に繊維物性が向上することを見出し、本発明に到達した。

即ち、該未延伸系の結晶分散温度以下の温度、具体的には65℃以下で延伸を行い、該未延伸系の結晶分散温度以上融点以下の温度、具体的には90℃以上で更に延伸することが望ましい。好ましくは未延伸繊維の結晶分散温度より10℃以上低い温度、更に好ましくは20℃以上低い温度で一段目の延伸を行うことが極めて重要である。又、二段目の延伸以降は、該繊維の結晶分散温度より好ましくは20℃以上高い温度、さらに好ましくは30℃以上高い温度で延伸を行うことが重要である。

該未延伸系の結晶分散温度散以下の温度で一段目の延伸を行うことによって、繊維物性が向上する理由は定かでは無いが、以下の様に推測している。つまり、該繊維の結晶分散温度以下の温度で延伸を行うことにより、繊維により延伸張力がかかる。又、該繊維の結晶分散温度以下で延伸を行っているが為に、結晶自体は延伸によって動きにくく、主に非晶部分のみの延伸が行われる。つまり、超延伸の様に結晶からの分子鎖の引きずり出しが極めて起こりにくい。このことによって、二段目以降の延伸がスムーズに行われる様な構造が繊維に形成され、二段目以降の延伸がスムーズに行われ、延伸後の繊維の物性が向上するものと推測しているが、詳細は定かで無い。

また、本発明においては延伸温度も然ることながら、紡糸において未延伸系の複屈折率(Δn)を高くすること、即ち、分子配向をより促進させることが極めて重要である。分子を高度に配向させることによって、一段目以降の延伸がよりスムーズに行なえるものと推測する。

発明を実施するための最良の形態

以下に実例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。

以下に本発明における特性値に関する測定法および測定条件を説明する。

(強度・弾性率)

本発明における強度、弾性率は、オリエンテック社製「テンシロン」を用い、試料長 200 mm (チャック間長さ)、伸長速度 100 % / 分の条件で歪一応力曲線を雰囲気温度 20 °C、相対湿度 65 % 条件下で測定し、曲線の破断点での応力を強度 (c N / d t e x)、曲線の原点付近の最大勾配を与える接線より弾性率 (c N / d t e x) を計算して求めた。なお、各値は 10 回の測定値の平均値を使用した。

(重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n 及び M_w / M_n)

重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n 及び M_w / M_n は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) によって測定した。GPC 装置としては、W a t e r s 製 G P C 150 C A L C / G P C を持ち、カラムとしては S H O D E X 製 G P C U T 802.5 を一本 U T 806 M を 2 本用いて測定した。測定溶媒は、 α -ジクロロベンゼンを使用しカラム温度を 145 度した。試料濃度は 1.0 mg / ml とし、200 マイクロリットル注入し測定した。分子量の検量線は、ユニバーサルキャリブレーション法により分子量既知のポリスチレン試料を用いて構成されている。

(動的粘弾弾性測定)

本発明における動的粘度測定は、オリエンテック社製「レオバイロンDDV-01FP型」を用いて行った。繊維は全体として100デニール±10デニールとなるように分繊あるいは合糸し、各単繊維ができる限り均一に配列するように配慮して、測定長（鋏金具間距離）が20mmとなるように繊維の両末端をアルミ箔で包みセルロース系接着剤で接着する。その際の糊代ろ長さは、鋏金具との固定を考慮して5mm程度とする。各試験片は、20mmの初期幅に設定された鋏金具（チャック）に糸が弛んだり振じれたりしないように慎重に設置され、予め60℃の温度、110Hzの周波数にて数秒、予備変形を与えてから本実験を実施した。本実験では-150℃から150℃の温度範囲で約1℃/分の昇温速度において110Hzの周波数での温度分散を低温側より求めた。測定においては静的な荷重を5gfに設定し、繊維が弛まない様に試料長を自動調整させた。動的な変形の振幅は15μmに設定した。

（吐出線速度と紡糸速度の比（ドラフト比））

ドラフト比（ Ψ ）は、以下の式で与えられる。

ドラフト比（ Ψ ）＝紡糸速度（Vs）／吐出線速度（V）

（耐切創性測定用サンプルの調整）

440d tex ± 40d Tex の原糸を準備し、100本丸編み機で測定する繊維を編み立てた。サンプリングは、編み立ての糸跳びがない部分を選んで、7×7cm以上のサイズになるよう切断した。編目が粗いので、葉包紙をサンプルの下に1枚敷いて試験を行った。測定する部分は、丸編みの外側部分で、編目方向に対し90°になるようセットした。

（耐切創性測定）

評価方法としては、クープテスターを用いた。この装置は、円形の刃を試料の上を走行方向と逆方向に回転しながら走ら

せ、試料を切断していき、切断しきると試料の裏にアルミ箔があり、円形刃とアルミが触れることにより電気が通り、カット試験が終了したことを感知する。カッターが作動している間中、装置に取り付けられているカウンターがカウントを行うので、その数値を記録する。

この試験は、目付け約 200 g / m² の平織りの綿布をブランクとし、試験サンプルとの切創レベルを評価する。ブランクからテストを開始し、ブランクと試験サンプルとを交互にテストを行い、試験サンプルが 5 回テストし、最後にブランクが 6 回目のテストをされた後、この 1 回のテストは終了する。

ここで算出される評価値は Index と呼ばれ、次式により算出される。

$$A = (\text{サンプルテスト前の綿布のカウント値} + \text{サンプルテスト前の綿布のカウント値}) / 2$$
$$\text{Index} = (\text{サンプルのカウント値} + A) / A$$

今回の評価に使用したカッターは、OLFA 社製のロータリーカッター L 型用 φ 45 mm を用いた。材質は SKS-7 タングステン鋼であり、刃厚 0.3 mm 厚であった。

また、テスト時にかかる荷重は 320 g にして評価を行った。

(モルタル曲げ試験)

モルタルプレミックスの分散性評価で得られた最大混入量のプレミックス材に水セメント比が 45 % になるよう水を混入し、2 分間攪拌した。モルタルペーストを 10 × 10 × 40 (cm) の供試体に作製した。養生期間は 14 日と取った。曲げ試験条件は、たわみ速度はスパンの 1 / 1500、スパン 30 cm の 4 点曲げ試験を実施した。そして繊維の効果を確認する為、中央の変位点が 2 mm 撓んだ位置での荷重値を

比較し、繊維の靱性性能とした。

(スランプ試験)

本発明の繊維を樹脂もしくは熱融着繊維で集束させ、モノフィラメント型有機繊維を得た。

スランプ試験として、細骨材とセメントを1分間攪拌し、更に最大粗骨材径20mmの粗骨材と水を加え2分間練混ぜ、更にモノフィラメント型有機繊維と減水剤を加え、コンクリートペーストを作製した。各配合比は、水セメント比が50%、細骨材比が50%、単位水量が190kg/m³、最大粗骨材径が20mm、繊維混入量が1vol%、減水剤はポリカルボン酸系でセメント量に対し、2%加えた。スランプ試験はJIS-A1101に従い、測定した。

(コンクリート曲げ試験)

スランプ試験で得られたコンクリートペーストを、JCI-SF4「繊維補強コンクリートの曲げ強度及び曲げタフネス試験方法」にある試験法に従い、10×10×40(cm)の供試体に作製した。養生日数は28日取った。曲げ試験の条件は、たわみ速度はスパンの1/1500、スパン30cmの4点曲げ試験を実施した。評価項目としては、最大曲げ強度と2mm換算曲げ強度を評価した。

(複屈折率)

本発明における複屈折率測定は、ニコン製「OPTIPHOT-POLE」を用いて行った。スライドガラス上に封入液(ツェーデル油または流動パラフィン)を滴下し、5~6mm長の繊維軸に対し45°の角度に切断した試料を切断面を上にして液中に浸漬する。試料スライドガラスを回転ステージに載せて、スケールと繊維が平行になるように調整してアナライザーを挿入し暗視界にした後、コンペセーターを30にして縞数nを数える。次に、コンペセーターを30~40

の方向に廻して試料が最初に最も暗くなる点のコンペセーターの目盛 a と、反対方向に廻して試料が最初に最も暗くなるコンペセーターの目盛 b を測定して、その後、コンペセーターを 30 に戻してアナライザーを外し、試料の直径 d を測定する。以上の測定を数回繰り返した後、以下の式に基づいて複屈折率 (Δn) を算出する。

$$\Delta n = \Gamma / d$$

$$\Gamma (\text{レターデーション}) = n \lambda_0 + \varepsilon$$

$$\lambda_0 = 589 \text{ nm}$$

ε : $C / 10000$ (装置定数 = 0.816) と i より求める。

$$i = (a - b)$$

(総延伸倍率)

紡糸から延伸までの総延伸倍率は、以下の式で与えられる。
総延伸倍率 = ドラフト比 (Ψ) \times 一段延伸倍率 \times 多段延伸倍率

(分岐の測定)

オレフィンポリマーの分岐の測定は、 ^{13}C -NMR (125 MHz) を用いて決定される。ランドル (Randal) の方法 (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 & 3), P. 285-297) の記載されている方法を用いて測定を行った。

(実施例 1)

重量平均分子量 115,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が 2.3、5 個以上の炭素を有する長さの分岐鎖が炭素 1,000 個あたり 0.4 個である高密度ポリエチレンを $\phi 0.8 \text{ mm}$ 、390 H からなる紡糸口金から 290℃ で単孔吐出量 0.5 g/min の速度で押し出した。押し出された繊維は、15 cm の保温区間を通りその後 20℃、0.

5 m / s のクエンチで冷却され、300 m / min の速度で巻き取られる。該未延伸糸を、複数台の温度コントロールの可能なネルソンロールにて延伸した。1 段延伸は、25℃で2.8 倍の延伸を行った。さらに115℃まで加熱し5.0 倍の延伸を行い、延伸糸を得た。得られた繊維の物性を表1に示した。また、得られた繊維を丸編み機で編み立て、耐切創性を評価した。結果を表1に合わせて示した。

(実施例2)

実施例1の延伸糸を125℃に加熱し、さらに1.3 倍の延伸を行った。得られた繊維の物性を表1に示した。同様に得られた繊維を丸編み機で編み立て、耐切創性を評価した。結果を表1に合わせて示した。

(比較例1～4)

市販のナイロン繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維の特性を表1に合わせて示した。同様に繊維を丸編み機で編み立て、耐切創性を評価した。結果を表1に合わせて示した。

表 1

実験	種類	織度 (dtex)	強度 (cN/dtex)	弾性率 (cN/dtex)	Index値
実施例1	本発明	438	18.0	820	3.6
実施例2	本発明	336	19.1	890	3.8
比較例1	ナイロン	467	7.3	44	2.4
比較例2	ポリエステル	444	7.4	106	2.5
比較例3	ポリエチレン	425	7.1	129	2.2
比較例4	ポリプロピレン	445	8.1	69	2.3

表 2

	Indtex 値
実施例 1	3.2
実施例 2	3.4
比較例 1	2.0
比較例 2	2.1
比較例 3	1.9
比較例 4	1.9

実施例 1、2 及び比較例 1 乃至 4 の原糸を用いて、編み機を用いて既知の方法で手袋を作成した。耐切創評価の結果を表 2 に示す。比較例 1 乃至 4 に比べ、実施例 1 又は 2 はいずれも、耐切創レベルに優れるという結果が得られた。

繊維を全体として $440 \text{ dtex} \pm 40 \text{ dtex}$ となるように分繊あるいは合糸し、織り密度が経緯とも 40 本/25 mm の平織物を作成した。得られた織物を裁断し、耐切創性ベスト中材を作成した。表皮材と組み合わせて耐切創性ベストを作成し耐切創性を評価したところ良好な結果が得られた。

(実施例 3)

重量平均分子量 115,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が 2.3、5 個以上の炭素を有する長さの分岐鎖が炭素 1,000 個あたり 0.4 個である高密度ポリエチレンを $\phi 0.8 \text{ mm}$ 、390 H からなる紡糸口金から 290℃ で単孔吐出量 0.5 g/min の速度で押し出した。押し出された繊維は、15 cm の保温区間を通りその後 20℃、0.5 m/s のクエンチで冷却され、300 m/min の速度で巻き取られる。該未延伸糸を、複数台の温度コントロールの可能なネルソンロールにて延伸した。1 段延伸は、25℃で

2. 8 倍の延伸を行った。さらに 115℃まで加熱し 5. 0 倍の延伸を行い、延伸糸を得た。単糸破断強度 18. 0 cN / d t e x、引張弾性率が 820 cN / d t e x、単繊維繊維度 1. 5 d t e x、断面形状は丸形であった。この繊維を 12 mm にカットして、モルタルプレミックスの分散性評価とモルタル曲げ試験を実施した。また、スランプ試験とコンクリート曲げ試験用に、876 d t e x にフィラメントを束ねてエポキシ樹脂で硬化（樹脂含浸量 71 w t %）したものを作製した。

（実施例 4）

実施例 3 の延伸糸を 125℃に加熱し、さらに 1. 3 倍の延伸を行った。単糸破断強度 19. 1 cN / d t e x、引張弾性率が 890 cN / d t e x、単繊維繊維度 1. 4 d t e x、断面形状は丸形であった。この繊維を 12 mm にカットして、モルタルプレミックスの分散性評価とモルタル曲げ試験を実施した。また、スランプ試験とコンクリート曲げ試験用に、672 d t e x にフィラメントを束ねてエポキシ樹脂で硬化（樹脂含浸量 75 w t %）したものを作製した。

（比較例 5）

繊維として、単糸破断強度 29. 8 cN / d t e x、引張弾性率が 1008 cN / d t e x、単繊維繊維度 1. 2 d t e x、断面形状は 1 : 7 の楕円形状である超高分子量ポリエチレン繊維を 12 mm にカットして、モルタルプレミックスの分散性評価とモルタル曲げ試験を実施した。また、スランプ試験とコンクリート曲げ試験用に、超高分子量ポリエチレン繊維 880 T をエポキシ樹脂で硬化（樹脂含浸量 160 w t %）したものを作製した。

（比較例 6）

繊維として、単糸破断強度 7. 5 cN / d t e x、引張弾

性率 240 cN/dtex 、単糸繊維度が 378 dtex 、断面形状はほぼ丸型のポリビニルアルコール繊維を 6 mm にカットして、モルタルプレミックスの分散性評価とモルタル曲げ試験を実施した。また、スランプ試験とコンクリート曲げ試験用に、破断強度 6.1 cN/dtex 、引張弾性率 241.9 cN/dtex 、繊維度 1650 dtex のポリビニルアルコール繊維を使用した。

モルタルプレミックスの分散性評価、モルタル曲げ試験、スランプ試験、コンクリート曲げ試験の結果を表 3 にまとめる。表 3 より、プレミックスの分散性が高く、より多くの繊維を混入できる為、モルタル曲げ試験でも高靱性の補強効果が確認できた。また、スランプ試験、曲げ試験からは、樹脂付着量をコントロールでき、樹脂付着量を少なくできる為、曲げ試験における最大破断荷重値、 2 mm 換算曲げ強度とも高い性能を付与することができることがわかる。

表 3

試験項目	モルタルプレミックスの分散性評価	モルタル曲げ試験	スランプ試験	コンクリート曲げ試験	
特性値	限界混入量 (vol%)	撓み 2 mm での荷重値 (N/mm^2)	スランプ (cm)	最大曲げ強度 (N/mm^2)	2 mm 換算曲げ強度 (N/mm^2)
実施例 3	1.6	13.4	10.5	7.29	5.05
実施例 4	1.4	12.9	8.5	7.55	5.25
比較例 5	0.9	6.1	11.0	7.38	4.99
比較例 6	2.1	10.5	14.5	6.21	3.21

次に熱融着系で本発明の繊維をカバリングしたモノフィラメント型有機繊維の特性を実施例 5 と比較例 7 で比較した。

この特性はスランプ試験とコンクリート曲げ試験で評価した。

(実施例 5)

実施例 3 で得られた本発明の繊維を、繊維度 190 T の芯 P P、鞘 P E のスキンコア型熱融着繊維でカバリングを行った。得られたモノフィラメント型有機繊維を 30 mm にカットして、特性を評価した。ここで、カバリングターン数として、10 ターン / 30 mm であった。

(比較例 7)

比較例 5 で使用した超高分子量ポリエチレン繊維を用いて、繊維度 190 T の芯 P P、鞘 P E のスキンコア型熱融着繊維でカバリングを行った。得られたモノフィラメント型有機繊維を 30 mm にカットして、特性を評価した。ここで、カバリングターン数として、10 ターン / 30 mm であった。

スランプ試験、コンクリート曲げ試験の結果を表 2 にまとめる。表 4 より、スランプロスが小さくなることがわかる。

表 4

試験項目	スランプ試験	コンクリート曲げ試験	
		最大曲げ強度 (N / mm ²)	2 mm 換算曲げ強度 (N / mm ²)
実施例 5	3 . 5	6 . 7 2	4 . 2 1
比較例 7	0	6 . 8 9	4 . 4 4

(実施例 6)

重量平均分子量 115,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が 2.3、5 個以上の炭素を有する長さの分岐鎖が炭素 1,000 個あたり 0.4 個である高密度ポリエチレンを $\phi 0.8$ mm、390 H からなる紡糸口金から 290℃ で単孔吐出量 0.5 g / min の速度で押し出した。押し出された繊維は、15 cm の保温区間を通りその後 20℃、0.

5 m / s のクエンチで冷却され、300 m / min の速度で巻き取られる。該未延伸糸を、複数台の温度コントロールの可能なネルソンロールにて延伸した。1 段延伸は、25℃で2.8 倍の延伸を行った。さらに115℃まで加熱し5.0 倍の延伸を行い、延伸糸を得た。得られた繊維の物性を表1 に示した。

(実施例7)

実施例6 の延伸糸を125℃に加熱し、さらに1.3 倍の延伸を行った。得られた繊維の物性を表5 に示した。

(比較例8～11)

市販のナイロン繊維、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維の特性を表5 に合わせて示した。

表 5

実験	種類	繊維度 (dte x)	強度 (cN / dte x)	弾性率 (cN / dte x)	比重
実施例6	本発明	438	18.0	820	0.97
実施例7	本発明	336	19.1	890	0.97
比較例8	ナイロン	467	7.3	44	1.14
比較例9	ポリエステル	444	7.4	106	1.35
比較例10	ポリエチレン	425	7.1	129	0.96
比較例11	ポリプロピレン	445	8.1	69	0.90

実施例6 および7、比較例8～11 の原糸を用いて、合糸して繊維度調整後に100 回 / m の撚りをかけたものを原糸とし、モデル評価用として太さ約10 mm Φ の六打ち（ワイヤーロープ構造）ロープを作成し、各種測定を実施した。評価

の結果を表 6 に示す。比較例に比べ、実施例はいずれも、力学特性に優れかつ、湿潤性能も高く単位断面積あたりの強度も高いことがわかる。

表 6

	ロープ直径 (mm)	強度 トン	湿潤時強度 トン	断面積あたりの強度 トン/mm ²
実施例 6	10	2.9	2.9	0.037
実施例 7	10	3.0	3.0	0.038
比較例 8	10	2.0	1.8	0.025
比較例 9	10	2.3	2.3	0.029
比較例 10	10	1.3	1.3	0.017
比較例 11	10	1.4	1.4	0.018

(実施例 8)

重量平均分子量 115,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が 2.8 である高密度ポリエチレンを $\phi 0.8$ mm、30H からなる紡糸口金から 290℃ で単孔吐出量 0.5 g/min の速度で押し出した。押し出された繊維は、10 cm の保温区間を通りその後 20℃、0.5 m/s のクエンチで冷却し、500 m/min の速度で巻き取った。該未延伸糸を、複数台の温度コントロールの可能なネルソンロールにて延伸した。一段延伸は 25℃ で 2.0 倍、更にその後 100℃ まで加熱して 6.0 倍の延伸を行ない、総延伸倍率 4494 倍の延伸糸を作成した。得られた繊維の物性を表 1 に示した。この時、未延伸糸の複屈折率は 0.021 であった。

(実施例 9)

実施例 8 の高密度ポリエチレンを同様の条件で押し出し冷

却された繊維を、 300 m/min の速度で巻き取った。該未延伸糸を一段延伸は 25°C で2.0倍、更にその後 100°C まで加熱して6.75倍の延伸を行ない、総延伸倍率3033倍の延伸糸を作成した。得られた繊維の物性を表7に示した。この時、未延伸糸の複屈折率は0.009であった。

(実施例10)

実施例8の高密度ポリエチレンを同様の条件で押し出し冷却された繊維を、 400 m/min の速度で巻き取った。該未延伸糸を一段延伸は 25°C で2.0倍、更にその後 100°C まで加熱して6.5倍の延伸を行ない、総延伸倍率3895倍の延伸糸を作成した。得られた繊維の物性を表7に示した。この時、未延伸糸の複屈折率は0.015であった。

(実施例11)

一段延伸温度を 10°C とした以外は、実施例8と同様の条件で総延伸倍率4494倍の延伸糸を作成した。得られた繊維の物性を表7に示した。

(実施例12)

一段延伸を 25°C で2.0倍、二段延伸を 100°C で3.0倍、三段延伸を 130°C で2.5倍とした以外は、実施例8と同様の条件で総延伸倍率5618倍の延伸糸を作成した。得られた繊維の物性を表7に示した。

(実施例13)

重量平均分子量152,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が2.4である高密度ポリエチレンを、 $\phi 1.2\text{ mm}$ 、30Hの紡糸口金から 300°C で単孔吐出量 0.5 g/min の速度で押し出し、実施例8と同様の条件で冷却された繊維を 200 m/min の速度で巻き取った。該未延伸糸を一段延伸は 25°C で2.0倍、更にその後 100°C まで加熱して6.0倍の延伸を行ない、総延伸倍率4044倍の

延伸糸を作成した。得られた繊維の物性を表 7 に示した。この時、未延伸糸の複屈折率は 0.018 であった。

(比較例 12)

実施例 8 の高密度ポリエチレンを同様の条件で押し出し冷却した繊維を、100 m/min で巻き取った。該未延伸糸を一段延伸は 25℃ で 2.0 倍、更にその後 100℃ まで加熱して 7.0 倍の延伸を行ない、総延伸倍率 1049 倍の延伸糸を作成した。得られた繊維の物性を表 8 に示した。この時、未延伸糸の複屈折率は 0.002 であった。

(比較例 13)

一段延伸を 90℃ で 2.0 倍とした以外は、実施例 8 と同様の条件で総延伸倍率 4494 倍の延伸糸を作成した。得られた繊維の物性を表 8 に示した。

(比較例 14)

重量平均分子量 121,500、重量平均分子量と数平均分子量の比が 5.1 である高密度ポリエチレンを $\phi 0.8$ mm、30 H からなる紡糸口金から 270℃ で単孔吐出量 0.5 g/min の速度で押し出し、その後、実施例 8 と同様の条件で冷却された繊維を作成しようとしたところ、糸切れが多発して 300 m/min の未延伸糸しか作成できなかった。得られた該未延伸糸を一段延伸は 25℃ で 2.0 倍、更にその後 100℃ まで加熱し 4.5 倍の延伸を行ない、総延伸倍率 2022 倍の延伸糸を得た。得られた繊維の物性を表 8 に示した。この時、未延伸糸の複屈折率は 0.030 であった。

(比較例 15)

重量平均分子量 55,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が 2.3 である高密度ポリエチレンを $\phi 0.8$ mm、30 H からなる紡糸口金から 255℃ で、単孔吐出量 0.5 g/min の速度で押し出し、実施例 8 と同様の条件で冷却

された繊維を、 300 m/min で巻き取った。該未延伸糸を一段延伸は 25°C で2.0倍、更にその後 100°C まで加熱し7.0倍の延伸を行ない、総延伸倍率3146倍の延伸糸を得た。得られた繊維の物性を表8に示した。この時、未延伸の複屈折率は0.008であった。

(比較例16)

重量平均分子量820,000、重量平均分子量と数平均分子量の比が2.5である高密度ポリエチレンを用いて紡糸を行おうとしたが、熔融粘度が高く過ぎて均一に押し出すことが出来なかった。

表 7

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
重量平均分子 量 (ホリマー)	g/mol	115,000	115,000	115,000	115,000	115,000	152,000
Mw/Mn (ホリマー)	-	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.4
単孔吐出量	g/min	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
紡糸速度	m/min	500	300	400	500	500	200
ドラフト比	-	374.5	224.7	299.6	374.5	374.5	337
複屈折率	-	0.021	0.009	0.015	0.021	0.021	0.018
結晶分散温度	$^{\circ}\text{C}$	64	63	63	63	63	67
1段延伸温度	$^{\circ}\text{C}$	25	25	25	10	25	25
1段延伸倍率	-	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
2段延伸温度	$^{\circ}\text{C}$	100	100	100	100	100	100
2段延伸温倍 率	-	6.0	6.75	6.5	6.0	3.0	6.0
3段延伸温度	$^{\circ}\text{C}$	-	-	-	-	130	-
3段延伸倍率	-	-	-	-	-	2.5	-
総延伸倍率	-	4494	3033	3895	4494	5618	4044
繊度	dtex	26	39	36	36	26	62
強度	cN/dtex	17.6	16.0	17.3	19.0	19.6	20.9
弾性率	cN/dtex	945	774	801	950	960	1023

表 8

		比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16
重量平均分子量 (ホリマー)	g/mol	115,000	115,000	121,500	55,000	820,000
Mw/Mn (ホリマー)	-	2.8	2.8	5.1	2.3	2.5
単孔吐出量	g/min	0.5	0.5	0.5	0.5	-
紡糸速度	m/min	100	500	300	300	-
ドラフト比	-	74.9	374.5	224.7	224.7	-
複屈折率	-	0.002	0.021	0.030	0.008	-
結晶分散温度	°C	62	63	64	56	-
1 段延伸温度	°C	25	90	25	25	-
1 段延伸倍率	-	2.0	2.0	2.0	2.0	-
2 段延伸温度	°C	100	100	100	100	-
2 段延伸倍率	-	7.0	6.0	4.5	7.0	-
総延伸倍率	-	1049	4494	2022	3146	-
繊度 (dtex)	dtex	107	26	56	36	-
強度 (cN/dtex)	cN/dtex	13.3	15.8	12.5	9.8	-
弾性率 (cN/dtex)	cN/dtex	352	683	503	314	-

産業上の利用可能性

本発明によると、その繊維断面形状から、プレミックスモルタルを作製した場合には、分散性に優れた繊維となり、且つその高い強度から、高靱性を付与することができる。また、集束材などでモノフィラメント型有機繊維に形状を付与しても、コンクリート補強材として高破断荷重、高靱性を付与し、スランプロスも低減することを可能とした。

また、本発明によると、水産ロープ、係留ロープ、ホーサー、ヨットロープ、登山ロープ、農業用各種ロープ、土木、電設、建設工事用の各種ロープなど、種々の産業用、民生用ロープ類、特に船舶、水産関連の水周り用途に最適な、吸湿、吸水などによる性能の低下が少なく湿潤時の強度保持率が高い、細径、高強度で、キンクが起こらず、収納性の良好な新規な高強度ポリエチレン繊維ロープを提供することを可能とした。

また、本発明によると新規な高強度ポリオレフィン繊維を効率的に製造する方法を提供することを可能とした。

請 求 の 範 囲

1. 引っ張り強度が 15 cN/dtex 以上、及び引っ張り弾性率が 500 cN/dtex 以上のポリエチレン繊維であり、該繊維からなる筒編物のクープテスターのインデックス値が 3.0 以上であることを特徴とするポリエチレン繊維。
2. 繊維状態での重量平均分子量が 300,000 以下、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) が 4.0 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のポリエチレン繊維。
3. 請求項 1 に記載のポリエチレン繊維を含む織編物からなることを特徴とする耐切創性に優れるポリエチレン繊維織編物。
4. 請求項 1 に記載のポリエチレン繊維を含むことを特徴とする耐切創性手袋。
5. 請求項 1 に記載のポリエチレン繊維を含むことを特徴とする耐切創性ベスト。
6. 繊維状態での重量平均分子量が 300,000 以下、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) が 4.0 以下であり、強度 15 cN/dtex 以上、弾性率 500 cN/dtex 以上のポリエチレン繊維を主成分とするセメントモルタル又はコンクリート補強用繊維状物。
7. 高強度ポリエチレン繊維の単繊維繊度が 1.5 dtex 以下であることを特徴とする請求項 6 記載のセメントモルタル又はコンクリート補強用繊維状物。
8. 繊維が、チョップドフィラメントであることを特徴とする請求項 6 記載のセメントモルタル又はコンクリート補強用繊維状物。
9. 繊維が、適当な長さにカットされた複数の高強度ポリエチレン繊維が収束されたチップであることを特徴とする請求

項 6 記載のセメントモルタル又はコンクリート補強用繊維状物。

10. 請求項 9 記載のチップを含んでなることを特徴とするコンクリート組成物。

11. 繊維状態での重量平均分子量が 300,000 以下、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) が 4.0 以下であり、強度 15 cN/dtex 以上、弾性率 500 cN/dtex 以上のポリエチレン繊維からなることを特徴とするロープ。

12. 主鎖 1000 炭素あたり 0.01 ~ 3.0 個の分岐鎖を含むポリエチレンからなることを特徴とする請求項 11 記載のロープ。

13. 重量平均分子量が 60,000 ~ 600,000、重量平均分子量と数平均分子量の比 (M_w/M_n) が 4.5 以下で複屈折率 (Δn) が 0.008 以上のポリオレフィン未延伸糸を、当該未延伸糸の結晶分散温度以下の温度で延伸することを特徴とする高強度ポリオレフィン繊維の製造方法。

14. 紡糸から延伸までの総延伸倍率が 1500 倍以上であることを特徴とする請求項 13 記載の高強度ポリオレフィン繊維の製造方法。

15. ポリオレフィンが、実質エチレンからなるポリエチレンであることを特徴とする請求項 13 記載の高強度ポリオレフィン繊維の製造方法。

16. 未延伸糸の結晶分散温度以下の温度で延伸した後、更に一段以上延伸することを特徴とする請求項 13 記載の高強度ポリオレフィン繊維の製造方法。

17. 請求項 13 記載の製造方法により得られた平均強度が 15 cN/dtex 以上、平均弾性率が 500 cN/dtex であることを特徴とする高強度ポリオレフィン繊維。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D01F6/04, D07B1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ D01F6/04, D01F6/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 5474845 A (Borealis A/S), 12 December, 1995 (12.12.95), All references & JP 8-504891 A & EP 642605 A	1-3 4-12 13-17
X Y	WO 01/012885 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 22 February, 2001 (22.02.01), All references; particularly, examples 16 to 18; table 6 (Family: none)	1, 3, 4, 5 4-12
X	JP 6-228809 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 16 August, 1994 (16.08.94), All references (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 June, 2003 (09.06.03)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04310

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-49320 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 21 February, 2003 (21.02.03), All references (Family: none)	1-17
P, X	JP 2003-55833 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 26 February, 2003 (26.02.03), All references (Family: none)	1-17
P, X	JP 2003-64525 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 05 March, 2003 (05.03.03), All references (Family: none)	1-17
P, X	JP 2003-96617 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 03 April, 2003 (03.04.03), All references (Family: none)	1-17
A	JP 3-260110 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 20 November, 1991 (20.11.91), All references (Family: none)	1-17
A	US 3962205 A (National Research Development Co.), 08 June, 1976 (08.06.76), All references & JP 3-32821 A & JP 63-165120 A	1-17
A	US 5547626 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha), 20 August, 1996 (20.08.96), All references & JP 7-166414 A	1-17
A	GB 1592936 A (ANIC SPA), 15 July, 1981 (15.07.81), All references & JP 53-122820 A	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F6/04, D07B1/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ D01F6/04, D01F6/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5474845 A (Borealis A/S) 1995. 12. 1	1-3
Y	2, 全文献 & JP 8-504891 A	4-12
A	& EP 642605 A	13-17
X	WO 01/012885 A (東洋紡績株式会社) 2001. 0	1, 3, 4, 5
Y	2, 22, 全文献、特に実施例16-18, 表6 (ファミリーなし)	4-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-228809 A (三菱レイヨン株式会社) 1994. 08. 16, 全文献 (ファミリーなし)	1
PX	JP 2003-49320 A (東洋紡績株式会社) 2003. 02. 21, 全文献 (ファミリーなし)	1-17
PX	JP 2003-55833 A (東洋紡績株式会社) 2003. 02. 26, 全文献 (ファミリーなし)	1-17
PX	JP 2003-64525 A (東洋紡績株式会社) 2003. 03. 05, 全文献 (ファミリーなし)	1-17
PX	JP 2003-96617 A (東洋紡績株式会社) 2003. 04. 03, 全文献 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 3-260110 A (昭和電工株式会社) 1991. 1 1. 20, 全文献 (ファミリーなし)	1-17
A	US 3962205 A (National Research Development Corporation) 1976. 06. 08, 全文献 & JP 3-32821 A & JP 63-165120 A	1-17
A	US 5547626 A (Toyo Boseki Kabushiki Kaisha) 19 96. 08. 20, 全文献 & JP 7-166414 A	1-17
A	GB 1592936 A (ANIC SPA) 1981. 07. 15, 全 文獻 & JP 53-122820 A	1-17